

Synthesis of $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) and the Electrochemical Performance of the BSCF/GDC(Buffer)/ScSZ

Yong Ho Lim,^{***} Hae Jin Hwang,^{*†} Ji-Woong Moon,^{**} Sun-Min Park,^{**}
Byung-Hyun Choi,^{**} and Mi-Jai Lee^{**}

*Inha University, School of Materials Science and Engineering, Incheon 402-751, Korea

**Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Seoul 153-801, Korea

(Received April 21, 2006; Accepted June 12, 2006)

$(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)의 합성 및 BSCF/GDC(Buffer)/ScSZ의 전기화학적 특성

임용호^{***} · 황해진^{*†} · 문지웅^{**} · 박선민^{**} · 최병현^{**} · 이미재^{**}

*인하대학교 신소재공학부

**요업(세라믹)기술원

(2006년 4월 21일 접수; 2006년 6월 12일 승인)

ABSTRACT

$(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ [$x=0.8, 0.2$](BSCF) powders were synthesized by a Glycine-Nitrate Process (GNP) and the electrochemical performance of the BSCF cathode on a scandia stabilized zirconia, $[(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.11}(\text{ZrO}_2)_{0.89}]-1\text{Al}_2\text{O}_3$ was investigated. In order to prevent unfavorable solid-state reactions between the cathode and zirconia electrolyte, a GDC ($\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$) buffer layer was applied on ScSZ. The BSCF ($x=0.8$) cathode formed on GDC(Buffer)/ScSZ(Disk) showed poor electrochemical property, because the BSCF cathode layer peeled off after the heat-treatment. On the other hand, there were no delamination or peel off between the BSCF and GDC buffer layer, and the BSCF ($x=0.2$) cathode exhibited fairly good electrochemical performances. It was considered that the observed phenomenon was associated with the thermal expansion mismatch between the cathode and buffer layer. The ohmic resistance of the double layer cathode was slightly lower than that of the single layer BSCF cathode due to the incorporation of platinum particle into the BSCF second layer.

Key words : Solid oxide fuel cell, $(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$, Cathode, Scandia stabilized zirconia (ScSZ), Polarization resistance

1. 서 론

연료전지는 연료가 갖는 화학에너지를 직접 전기에너지로 바꾸어 쓸 수 있는 발전 장치이기 때문에 기존의 화력발전과는 달리 열역학적 한계를 가지는 Carnot cycle의 제한을 받지 않으므로, 이론적으로 높은 효율을 기대할 수 있는 장점이 있다.^{1,2)} 이러한 연료전지는 전해질의 종류에 따라 고체 산화물 연료전지(SOFC), 고분자 연료전지(PEMFC), 용융탄산염 연료전지(MCFC), 인산형 연료전지(PAFC), 알칼리 연료전지(AFC)등으로 분류할 수 있다. 이 중에서도 특히 SOFC(Solid Oxide Fuel Cell)는 연료 선정의 측면에서, 수소 대신 값싼 천연가스 및 메탄 등의 연료를 사용 할 수 있는 장점이 있으며 또한, 800°C 이상의 고온에서 작동시키기 때문에 빠른 전극반응으로 값비

싼 귀금속 촉매가 필요 없다는 장점이 있다.³⁻⁵⁾

하지만 현재 많은 SOFC 연구 그룹에서는 실용적인 측면과 가격적인 측면에서 유리한 작동온도가 600°C 부근인 중저온형 SOFC의 개발에 초점을 맞추고 있다. 그러나 이러한 중저온형 SOFC 개발에 있어서 중요한 문제 중 하나는 600°C 부근에서 cathode의 빠른 전극 반응을 기대하기 어렵다는 점이다. 이러한 이유로, 중저온형 SOFC의 cathode 물질의 연구로써 Co계 산화물이 대두 되었으며, 대표적으로 LSCF 및 LSCO 등의 연구가 활발히 진행 되고 있다.⁶⁻¹¹⁾ 최근에는 우수한 산소 이온 전도성과 전자전도성을 동시에 갖는 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF)를 Samarium Doped Ceria(SDC) 전해질에 적용한 cell이 매우 우수한 전기화학적 특성을 갖는다는 것이 발표된 바 있다.¹²⁻¹⁸⁾

본 연구에서는 자발연소 방법 중 하나인 Glycine-Nitrate Process(GNP)법을 이용하여 두 종류 [$(\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5})_{0.99}\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$, $x=0.8, 0.2$]의 BSCF 분말을 합성하였다.¹⁸⁻²¹⁾ 합성된 BSCF 분말과 표면에 GDC($\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$) buffer layer를 형성한 $[(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.11}(\text{ZrO}_2)_{0.89}]-1\text{Al}_2\text{O}_3$ 고체전해질 디스크를

[†]Corresponding author : Hae Jin Hwang

E-mail : hjhwang@inha.ac.kr

Tel : +82-32-860-7521 Fax : +82-32-862-4482

이용하여 BSCF(cathode)/GDC(buffer)/ScSZ(electrolyte)/GDC/BSCF symmetric cell을 제조한 후 BSCF cathode의 분극저항을 측정하였다. 한편 cathode층에서의 산소확산과 cathode층과 집전층간의 접촉을 향상시키기 위하여 BSCF cathode를 다층구조화한 cell을 함께 제조하여 cathode의 미세구조와 cell의 전기화학특성과의 상관관계를 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1. BSCF Powder Synthesis

Glycine-Nitrate Process(GNP)법에 의한 BSCF 제조를 위한 출발물질로는 $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (Acros, 99%), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Acros, 99%), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Acros, 99%), $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Kanto Chemical Co. Inc. 99%), Glycine (Kanto Chemical Co. Inc. 99%)을 사용하였다. 용액의 pH가 BSCF 합성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 HNO_3 와 NH_4OH 를 가하여 pH=0, 1, 2, 3의 수용액을 제조한 뒤, 이 용액에 총 금속의 몰수에 해당하는 glycine을 첨가함으로써 전구체 용액을 제조하였다. 각각의 수용액은 320°C 에서 가열 및 교반시켰으며, 수용액의 점도는 시간이 지남에 따라 증가하였다. 이러한 고점도 수지형태의 수용액은 유지되는 온도범위 안에서 어느 순간 자발착화 반응을 일으키며 반응이 종료된다. 이때 생성된 precursor는 공기 중에서 1000°C , 5시간 하소하여 최종적으로 원하는 BSCF 분말을 얻을 수 있었다. 그리고 하소된 분말의 일부는 planetary milling을 통하여 입자의 크기를 제어하였다. Fig. 1에는 본 연구에서 제조된 BSCF(Co0.2) 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 1000°C , 5시간 하소후의 BSCF(Fig. 1(a))는 고온에서의 장시간 열처리로 인한 입성장 때문에 평균입경 $30\ \mu\text{m}$ 의 응집체를 형성하고 있었으나 이를 planetary milling함으로써 평균입경 약 $3\ \mu\text{m}$ 의 균일한 BSCF(Fig. 1(b)) 분말을 얻을 수 있었다.

2.2. Cell Fabrication

본 연구에서는 전해질 지지형의 symmetric cell을 제조하였다. 우선, 지름 12 mm, 두께 1 mm의 ScSZ[(Sc_2O_3)_{0.11}(ZrO_2)_{0.89}]- $1\text{Al}_2\text{O}_3$ 고체전해질 디스크 양면에 screen printing 법을 이용하여 GDC(90CeO_2 - $10\text{Gd}_2\text{O}_3$) 후막을 형성한 뒤, 1200°C 에서 2시간 동안 열처리 하였다. GDC 후막은 ScSZ과 BSCF와의 계면반응을 억제하기 위하여 형성하였다. GDC 후막이 형성된 ScSZ 디스크 양면에 GDC와 동일한 방법으로 BSCF 후막을 형성하였다. BSCF 후막은 planetary milling을 통해 분쇄된 BSCF 분말(Fig. 1(b))을 이용하여 제조하였고 screen printing을 2회 반복함으로써 약 $40\ \mu\text{m}$ 두께의 cathode층을 형성하는 것이 가능하였다. 한편, 상기 방법으로 제조한 cathode층 위에 as-heat-treated BSCF (Fig. 1(a))를 screen printing함으로써 미세구조가 다른 BSCF층을 적층한 구조를 갖는 double layer cathode를 동시에 제조하여 그 성능을 비교하였다. 전극의 단면적은 $0.5\ \text{cm}^2$ 로 하였으며 BSCF 후막은 건조 후 1000°C 에서 2시간 동안 열처리 하였다. 집전의 효과와 실험의 재현성을 향상시키기 위하여 BSCF cathode층 위에는 Pt-GDC 집전층을 형성하였다.

2.3. Characterization

GNP법으로 제조된 분말의 결정상은 X-ray 회절분석기 (MAC Science Co. Ltd.)를 사용하여 분석하였다. BSCF의 열팽창 계수는 Dilatometer(LINSEIS, L75/N1)를 이용하여 측정 하였으며, 길이 20 mm, 직경 5 mm로 균일하게 가공한 규격화된 시편을 이용하였다. Cathode층의 미세구조는 SEM(JEOL, JSM-6700F & TOPCON, SM 300)을 이용하여 관찰하였다. Cathode의 전기화학특성은 교류임피던스 분석을 통하여 평가였다. 교류 임피던스 측정은 Solatron 1260/1287 electrochemical interface를 이용하여 2단자 법에 의해 측정하였다. 이때, 인가한 교류전압은 $\pm 20\ \text{mV}$ 이고, $1\ \text{MHz}$ - $0.01\ \text{Hz}$ 범위의 주파수 영역에서 측정을 행하였다.

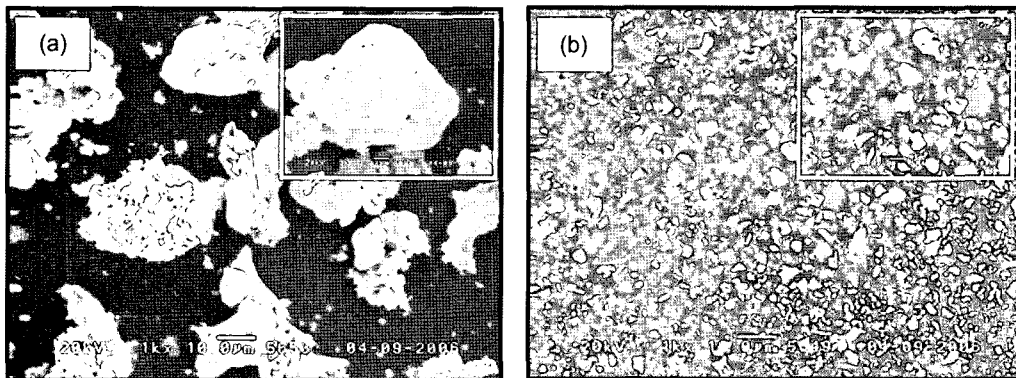


Fig. 1. SEM micrographs of BSCF(Co0.2) powders by GNP method (pH=2) calcined at 1000°C 5 h; (a) as-calcined and (b) after planetary milling.

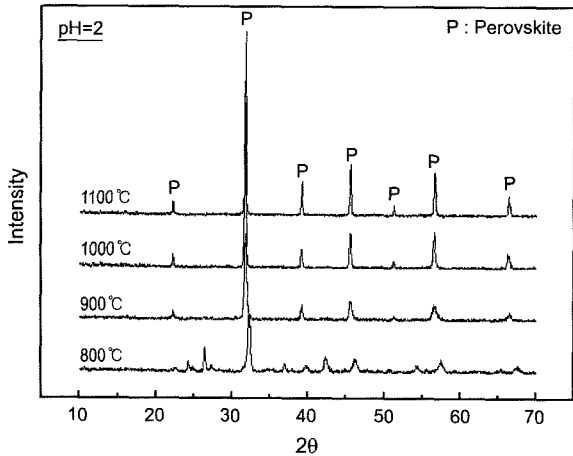


Fig. 2. XRD patterns of BSCF(Co0.2) powders prepared by the combined GNP method with various calcination temperatures.

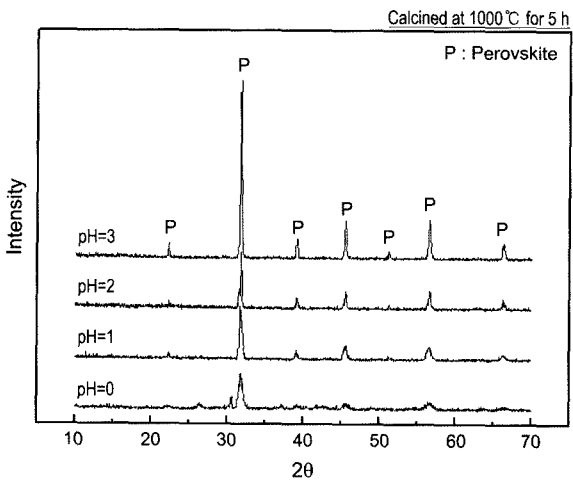


Fig. 3. XRD patterns of BSCF(Co0.2) powders prepared by the combined GNP method with various pH.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2에는 pH=2 조건에서 제조된 precursor를 각 하소 온도에서 5시간 동안 열처리하여 얻어진 (Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{0.99}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ}[BSCF(Co0.2)] 분말에 대한 XRD pattern을 나타내었다. 800°C에서 하소한 분말의 경우 상당수의 미 반응 중간상들이 관찰되었으나 900°C 이상에서는 본 연구에서 원하는 최종상인 perovskite상을 얻을 수 있었다. 한편 출발용액의 pH가 BSCF의 결정화과정에 미치는 영향을 조사한 결과, Fig. 3에서 제시된 바와 같이 pH=1 미만의 조건에서는 원하는 perovskite상을 얻을 수 없었으며, 상당수의 미 반응 상들이 관찰되었다. 수용액의 pH가 증가함에 따라 perovskite상의 peak가 보다 sharp 해짐을 알 수 있었고 이는 수용액의 pH값이 BSCF의 결정화에 큰 영향

을 미치고 있음을 알려주는 결과라고 할 수 있다. 이와 같은 결과는 GNP법을 이용한 분말 합성 공정에서의 glycine의 작용이 출발용액의 pH값에 강하게 의존하고 있음을 시사하고 있다.²²⁾

Glycine(C₂H₅NO₂) 분자는 한쪽 끝이 아민(-NH₂)기로 되어있고 다른 쪽은 카르복실(-COOH)기로 구성되어 있다. 따라서 glycine은 이온반경이 다른 다양한 이온과 배위 결합이 가능하며, 알칼리와 알칼리 토금속은 카르복실기에 의해 전이금속은 아민기에 의해 배위되며 용매가 완전히 증발하더라도 용해도 감소로 인한 선택적 침전을 일으키지 않을 수 있다고 알려져 있다.²³⁾ 또한 이런 양쪽성 분자에 있어서 용액의 pH가 2.34일 경우, 아민기는 100% 이온화 되지만, 카르복실기의 50%는 COO⁻로 이온화 되고 50%는 COOH의 형태로 존재하게 된다. 따라서 수용액의 pH가 1 미만인 경우에는 카르복실기는 대부분 이온화 되지 못하고 COOH의 형태로 존재하게 되며, 알칼리와 알칼리 토금속과의 배위가 어렵게 되어, 선택적 침전에 의한 상당수의 미 반응상이 존재하게 되는 것으로 생각한다. 이러한 결과를 토대로, 본 연구에서는 출발용액의 pH는 2, BSCF(Co0.2&Co0.8)분말의 하소온도는 1000°C로 고정하였다.

BSCF(Co0.2&Co0.8)는 LSCF와 마찬가지로 ScSZ 전해질과 계면반응을 하는 것으로 확인되었다. BSCF(Co0.2)와 ScSZ의 혼합물을 1000°C에서 2시간 동안 열처리한 혼합분말에 대한 XRD pattern을 Fig. 4에 나타내었다. JCPDS에 의한 상분석 결과 계면반응상으로는 SrZrO₃상 이외에 Ba₂ZrO₄, Ba₃Zr₂O₇상들이 관찰되었다. 전해질과 BSCF cathode의 계면에 생겨난 SrZrO₃상으로 인하여 BSCF cathode 성능이 크게 저하될 것으로 예상되며, 이와 같은 결과를 토대로 본 연구에서는 ScSZ 전해질에 BSCF cathode를 적용하기 위한 방법으로써 Co계 cathode 재료

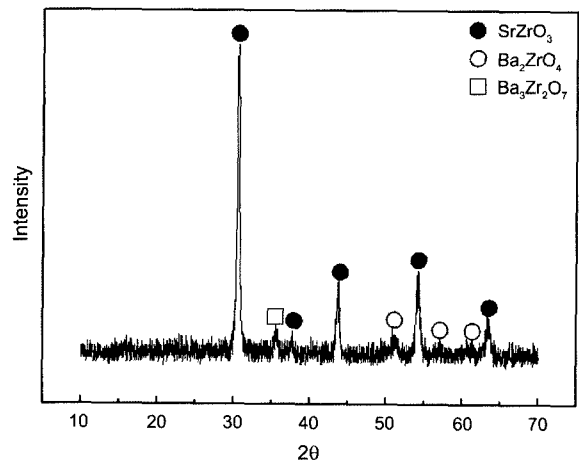


Fig. 4. XRD pattern of the BSCF(Co0.2)-ScSZ powder mixture heat-treated at 1000°C for 2 h.

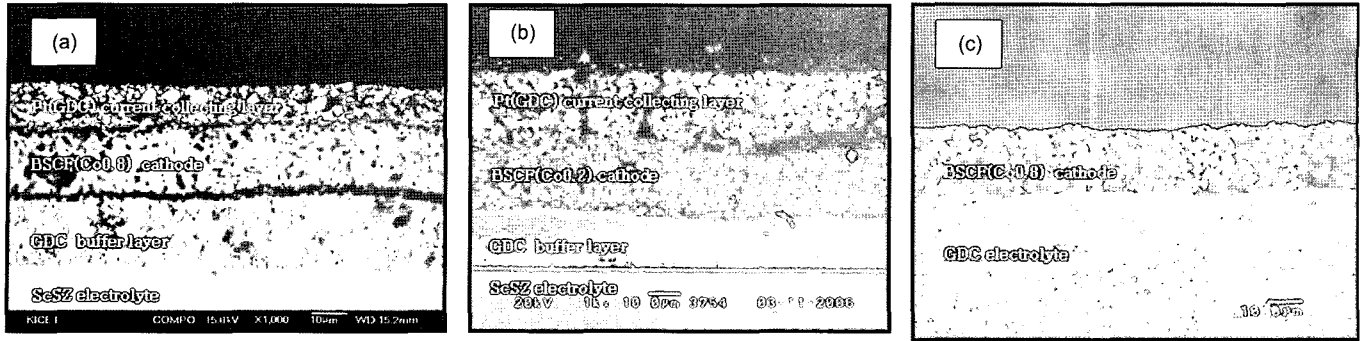


Fig. 5. SEM micrographs showing cross section of BSCF (Co0.8)/GDC/ScSZ (a), BSCF(Co0.8)/GDC/ScSZ (b), and BSCF(Co0.8)/GDC (c) cells heat-treated at 1000°C for 2 h.

와 계면안정성을 가지고 있는 Ce계 전해질재료인 GDC를 ScSZ 전해질과 BSCF cathode 사이에 buffer layer로서 형성하여 cathode와 전해질의 계면 안정성을 확보하고자 하였다. BSCF의 일부 성분이 buffer layer(GDC)를 통하여 확산한 후 ScSZ와 계면반응을 일으킬 수 있는 가능성도 배제할 수는 없지만 BSCF/GDC/ScSZ cell의 임피던스 ($R_p: 0.18 \Omega \text{cm}^2$) 결과로부터 cell이 충분히 낮은 분극저항을 나타내고 있었으므로 계면반응층의 형성은 거의 없었다고 생각된다.

Fig. 5는 1000°C에서 2시간 열처리한 BSCF(Co0.8)/GDC (buffer)/ScSZ, BSCF(Co0.2)/GDC(buffer)/ScSZ 및 BSCF (Co0.8)/GDC cell의 단면 SEM 사진이다. BSCF cathode 및 GDC buffer 층의 두께는 20–25 μm 이며 BSCF의 경우 충분한 다공성을 유지하고 있었다. Fig. 5(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 ScSZ 전해질을 사용한 cell의 경우 BSCF (Co0.8) cathode와 GDC buffer층 및 BSCF와 Pt-GDC 집전층 사이의 계면에서 심한 박리 현상이 관찰되었다. 한편 GDC를 전해질로 사용한 BSCF(Co0.8)/GDC cell(Fig. 5(c))의 경우에는 박리현상이 일어나지 않음을 알 수 있었다.²²⁾ 이와 같은 현상은 BSCF와 ScSZ 사이의 thermal expansion mismatch에 기인한 결과로 생각된다.

Wang 등은 온도에 따른 격자상수 값의 변화로부터 $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ 의 열팽창계수가 $11.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 라고 보고한 바 있다.²⁴⁾ 한편 Wei 등은 dilatometer를 이용하여 $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{F}_{0.2}\text{O}_{3.8}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$)의 열팽창계수 값을 제시하고 있는데, 본 연구에서 다루고 있는 BSCF와 동일한 조성인 $x=0.5$ 인 경우, 그 열팽창계수 값이 $19.95 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (50–1000°C)로서 상당히 큰 값을 가짐을 보고하였다.²⁵⁾ 본 연구에서도 dilatometer를 이용하여 BSCF의 열팽창률 ($\Delta L/L_0$)을 측정하였으며, BSCF(Co0.8)과 BSCF(Co0.2)에 대한 열팽창($\Delta L/L_0$)의 온도의존성을 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에는 8YSZ에 대한 열팽창거동곡선도 함께 표시하였다. 8YSZ의 경우 $\Delta L/L_0$ 은 온도에 대하여 직선관계를 나타내었고 측정온도 범위(20–1000°C)에서 거의 동일한

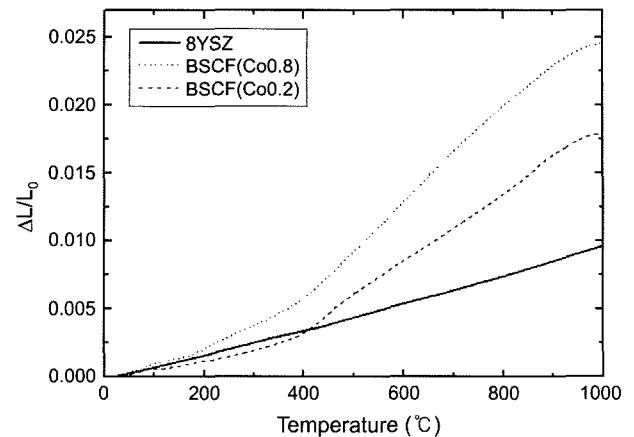


Fig. 6. Thermal expansion vs. temperature curves of BSCF (Co0.8), BSCF(Co0.2), and 8YSZ, respectively.

열팽창계수($9.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$)를 가짐을 알 수 있다. 한편 BSCF의 경우 상온에서 400°C까지는 8YSZ와 거의 동일한 열팽창거동을 나타내었으나 400°C 부근에서 열팽창곡선에 변곡점이 있음이 확인되었고, $\Delta L/L_0$ 의 기울기(열팽창계수)가 급격히 증가하였으며 이러한 경향은 BSCF(Co0.8)의 경우 더욱 현저하게 나타남을 알 수 있었다. BSCF에 있어서 이러한 변곡점이 발견되는 것은 열처리에 따른 BSCF 결정구조중의 산소의 손실(산소 빈자리 생성)과 산소 빈자리 생성에 따른 결정의 정전기적 중성 유지를 위한 Co 및 Fe의 환원에 기인하는 것으로 생각된다.²⁵⁻²⁷⁾ 400–1000°C의 온도범위에서 BSCF(Co0.8)과 BSCF(Co0.2)의 열팽창계수는 각각 $31.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 과 $24.0 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ 였으며 이와 같은 결과는 Wei 등이 dilatometer를 이용하여 측정된 BSCF(Co0.8)의 열팽창계수 값($24.26 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$) (50–1000°C) 보다 조금 큰 값을 갖고 있음을 알 수 있었다.²⁵⁾

본 연구에서 사용하고 있는 ScSZ 전해질이 Fig. 6의 8YSZ와 유사한 열팽창계수 값을 갖는다고 가정할 경우, BSCF(Co0.8)의 열팽창계수는 약 $31.3 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ (400–

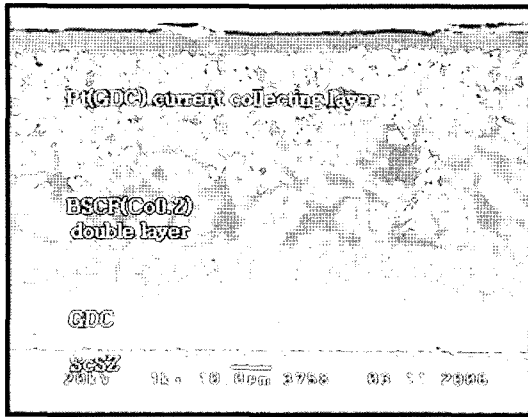


Fig. 7. SEM micrographs showing cross section of BSCF (Co_{0.2})/GDC/ScSZ double layer cell.

1000°C)이므로 ScSZ 전해질의 약 3배 이상의 큰 열팽창계수 값을 갖는 것을 알 수 있다. Fig. 5(a)에서 관찰된 BSCF cathode층의 박리는 BSCF(Co_{0.8})과 ScSZ와의 thermal expansion mismatch에 기인한 현상인 것으로 판단된다. BSCF(Co_{0.2})의 경우 BSCF(Co_{0.8})에서 관찰되었던 심각한 박리현상은 없었으며 GDC와 BSCF cathode는 비교적 강하게 결합되어 있는 것으로 판단된다. 이는 BSCF(Co_{0.2})의 경우 BSCF(Co_{0.8})에 비하여 상대적으로 열팽창계수가 작기 때문에 ($24.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)(400–1000°C) ScSZ과의 thermal expansion mismatch를 크게 줄일 수 있었기 때문인 것으로 생각된다. 한편 GDC를 전해질로 사용하고 BSCF(Co_{0.8}) cathode층을 형성한 cell(Fig. 5(c))의 경우, Fig. 5(a)와 같은 박리현상이 관찰되지 않았다. 이는 GDC의 열팽창계수($13.4 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$)(25–1000°C)가 ScSZ 보다 큰 크기 때문이었던 것으로 생각된다.

Fig. 7에는 BSCF(Co_{0.2})/GDC/ScSZ double layer cell의 단면 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 5(b)의 경우 BSCF/GDC 계면에서의 박리는 없었던 반면 BSCF/Pt-GDC 집전층 계면에서 부분적으로 박리현상이 일어남을 관찰할 수 있었다. 그러나 BSCF(Co_{0.2})/GDC/ScSZ double layer cell의 경우 BSCF/GDC 및 BSCF/Pt-GDC 계면은 비교적 강하게 결합하고 있으며 계면 박리현상 등은 발견되지 않았다. 앞서 설명한 바와 같이 double layer cathode의 경우 직경이 약 3 μm인 입자로 구성된 하부 cathode층과 약 30 μm인 입자로 구성된 상부 cathode층이 적층된 구조이기 때문에 coarse한 미세구조를 가진 상부 cathode층과 Pt-GDC 집전층간의 결합이 비교적 용이하게 이루어 질수 있었던 것으로 판단된다.

Fig. 8에는 BSCF(Co_{0.8})/GDC/ScSZ과 BSCF(Co_{0.2})/GDC/ScSZ의 impedance spectra를 나타내었다. BSCF(Co_{0.8})의 경우 cathode층과 GDC buffer layer간의 박리현상으로 인하여 삼상계면의 면적이 극도로 감소되어 반원형태의 임

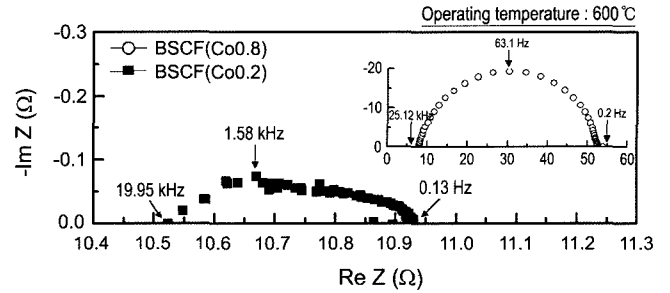


Fig. 8. Impedance spectra of BSCF(Co_{0.2}&Co_{0.8})/ScSZ/BSCF (Co_{0.2}&Co_{0.8}) with a GDC buffer layer.

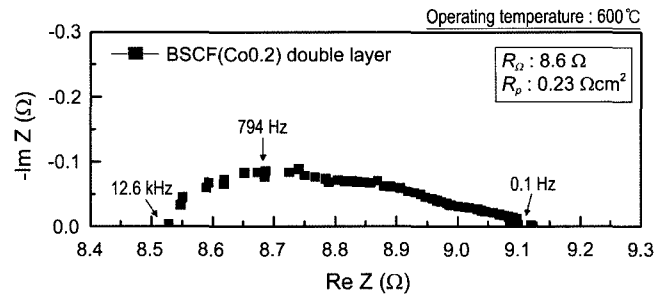


Fig. 9. Impedance spectra of BSCF(Co_{0.2})/ScSZ/BSCF(Co_{0.2}) double layer cell with a GDC buffer layer.

피턴스 스펙트럼이 얻어졌으며 매우 큰 분극저항($R_p = 22.22 \Omega \text{ cm}^2$ at 600°C)을 나타내었다. 저자들에 의한 연구 결과에 의하면 cathode와 전해질 간에 계면반응층이 생겨난 cell의 경우에도 이와 같은 형태의 임피던스 스펙트럼이 관찰된 바 있다.²⁸⁾ 이와는 대조적으로 BSCF(Co_{0.2})의 경우, 타원형태의 depressed 스펙트럼과 아주 작은 분극저항($R_p = 0.18 \Omega \text{ cm}^2$ at 600°C)값이 얻어졌다. BSCF에서 Co 함량이 감소하고 Fe의 함량이 증가됨에 따라 열팽창계수는 작아지는 반면 전기전도도 및 cathode에서의 산소환원 반응에 대한 촉매활성이 감소하는 것으로 알려져 있다. 본 연구에서 얻어진 BSCF(Co_{0.2})/GDC/ScSZ cell의 분극저항은 BSCF(Co_{0.8})/GDC cell(Fig. 5(c))의 분극저항 ($0.16 \Omega \text{ cm}^2$)과 거의 유사한 값을 가지고 있으며²²⁾ 이는 BSCF(Co_{0.2})가 600°C에서 SOFC용 cathode로서 충분히 사용가능한 전극임을 보여주는 연구결과로 생각된다.

본 연구에서는 GNP법으로 제조한 BSCF(Co_{0.2})를 분쇄한 후 얻어진 미세한 (약 3 μm) 입자로 구성된 cathode 층 (1st layer)과 분쇄전의 조대한 (약 30 μm) 입자로 구성된 층(2nd layer)으로 구성된 double layer cathode를 갖는 cell(Fig. 7)을 제조하여 미세한 입자로 구성된 cathode층만을 갖는 cell(Fig. 5(b))과의 분극저항을 비교하였다. 그 결과 Figs. 8과 9의 impedance spectra에서 나타나듯, 두 cell간의 분극저항의 큰 차이는 발견되지 않았다. 이것은 impedance 분석의 경우와 같은 저 전류 영역에서의 분극

저항은 전극을 통한 산소의 투과가 분극저항에 미치는 영향이 거의 나타나지 않기 때문인 것으로 생각된다. 또한 BSCF는 산소이온전도성이 매우 뛰어나기 때문에 삼상계면에서 뿐만 아니라 cathode 전체에서 전기화학반응이 일어날 수 있는 있으나, 상부 cathode층과 Pt-GDC 집전층의 계면부근까지 cathode 반응영역이 확장될 수 있을 가능성은 상당히 낮은 것으로 생각되며 따라서 double layer cathode를 가진 cell의 경우 분극저항의 큰 변화는 없었던 것으로 생각된다. 한편 cathode double layer의 경우 ohmic 저항이 약간 감소하였는데 이는 조대한 상부 cathode 층 사이에 Pt-GDC 집전층의 Pt 입자가 확산하여 접촉 저항이 일부 감소하였기 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구에서는 산소이온전도성과 전자전도성이 뛰어난 BSCF[(Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{0.99}Co_xFe_{1-x}O_{3-δ}(x=0.8, 0.2)] cathode를 ZrO₂계 전해질에 적용하고자 하는 연구를 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. BSCF는 다른 Co계 perovskite cathode와 같이 셀 제조 온도 근처에서 전해질인 ScSZ([(Sc₂O₃)_{0.11}(ZrO₂)_{0.89}]-1Al₂O₃)과 계면반응을 일으키는 것으로 확인되었다.

2. BSCF와 ScSZ간의 계면반응을 억제하기 위해서는 GDC(Gd_{0.1}Ce_{0.9}O_{2.8}) buffer 층을 형성하는 것이 필수적이라고 생각된다.

3. BSCF(Co0.8)의 경우 GDC와의 계면에서 발생하는 박리로 인하여 분극저항이 급격히 증가하였으며(R_p=22.22 Ωcm² at 600°C), 계면박리 현상은 BSCF(Co0.8)과 ScSZ과의 thermal expansion mismatch에 기인하고 있는 것으로 판단되었다.

4. BSCF(Co0.8)에 비하여 낮은 열팽창계수를 갖는 BSCF(Co0.2)를 cathode로 적용한 경우 계면박리현상은 일어나지 않았으며 BSCF(Co0.2)/GDC/ScSZ cell의 600°C에서의 분극저항은 0.18 Ωcm²로서 아주 작은 값을 가짐을 알 수 있었다.

5. Double layer cathode를 갖는 BSCF(Co0.2)/GDC/ScSZ cell의 경우 ohmic 저항이 다소 감소되었으며 이는 cathode와 집전층과의 접촉이 일부 향상되었기 때문으로 판단된다. 한편 분극저항은 0.23 Ω · cm²로 비슷한 값을 나타낸바, double layer cathode가 전극반응에는 큰 영향을 미치는 않는 것으로 생각된다.

Acknowledgment

이 논문은 산업자원부 지원 연료전지 핵심원천기술 개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. A. E. Lutz, R. S. Larson, and J. O. Keller, "Thermodynamic Comparison of Fuel Cells to the Carnot Cycle," *J. Hydrogen Energy*, **27** 1103-11 (2002).
2. R. O'Hayre, S. W. Cha, W. Colella, and F. B. Prinz, "Fuel Cell Fundamentals," Wiley, New York, USA (2006).
3. S. C. Singhal and K. Kendall, "High Temperature Solid Oxide Fuel Cells : Fundamentals, Design and Applications," Elsevier, Oxford, UK (2003).
4. B. C. H. Steele and A. Heinzl, "Materials for Fuel-Cell Technologies," *Nature*, **414** 345-52 (2001).
5. N. Q. Minh, "Ceramic Fuel Cell," *J. Am. Ceram. Soc.*, **76** [3] 563-88 (1993).
6. B. C. H. Steele and J. M. Bae, "Properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-x}(LSCF) Double Layer Cathodes on Gadolinium-Doped Cerium Oxide(CGO) Electrolytes II. Role of Oxygen Exchange and Diffusion," *Solid State Ionics*, **106** 255-61 (1998).
7. V. Dusatre and J. A. Kilner, "Optimisation of Composite Cathodes for Intermediate Temperature SOFC Applications," *Solid State Ionics*, **126** 163-74 (1999).
8. A. Hartley, M. Sahibzada, M. Weston, I. S. Metcalfe, and D. Mantzavinos, "La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ as the Anode and Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells," *Catalysis Today*, **55** 197-204 (2000).
9. D. Waller, J. A. Lane, J. A. Kilner, and B. C. H. Steele, "The Effect of Thermal Treatment on the Resistance of LSCF Electrodes on Gadolinia Doped Ceria Electrolytes," *Solid State Ionics*, **86-88** 767-72 (1996).
10. S. P. Jiang, "A Comparison of O₂ Reductions on Porous (La,Sr)MnO₃ and (La,Sr)(Co,Fe)O₃ Electrodes," *Solid State Ionics*, **146** 1-22 (2002).
11. D. Waller, L. G. Coccia, J. A. Kilner, and I. W. Boyd, "The Effect of Pulse Duration and Oxygen Partial Pressure on La_{0.7}Sr_{0.3}CoO_{3-δ} and La_{0.7}Sr_{0.3}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} Films Prepared by Laser Ablation," *Solid State Ionics*, **134** 119-25 (2000).
12. Z. Shao and S. M. Halle, "A High-Performance Cathode for the Next Generation of Solid-Oxide Fuel Cells," *Nature*, **431** 170-73 (2004).
13. Z. Shao, G. Xiong, Y. Cong, and W. Yang, "Synthesis and Oxygen Permeation Study of Novel Perovskite-Type BaBi_xCo_{0.2}Fe_{0.8-x}O_{3-δ} Ceramic Membranes," *J. Membrane Sci.*, **164** 167-76 (2000).
14. Z. Shao, G. Xiong, H. Dong, W. Yang, and L. Lin, "Synthesis, Oxygen Permeation Study and Membrane Performance of a Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Oxygen-Permeable Ceramic Reactor for Partial Oxidation of Methane to Syngas," *Separation Purification Technology*, **25** 97-116 (2001).
15. H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, and J. Caro, "Investigation of Phase Structure, Sintering, and Permeability of Perovskite-Type Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Membranes," *J. Membrane Sci.*, **262** 20-6 (2005).
16. H. Wang, C. Tablet, W. Yang, and J. Caro, "In Situ High Temperature X-Ray Diffraction Studies of Mixed Ionic and Electronic Conducting Perovskite-Type Membranes," *Mater.*

- Lett.*, **59** 3750-55 (2005).
17. H. Wang, Y. Cong, and W. Yang, "Oxidative Coupling of Methane in Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Tubular Membrane Reactors," *Catalysis Today*, **104** 160-67 (2005).
 18. L. Tan, X. Gu, L. Yang, W. Jin, L. Zhang, and N. Xu, "Influence of Powder Synthesis Methods on Microstructure and Oxygen Permeation Performance of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Perovskite-Type Membranes," *J. Membrane Sci.*, **212** 157-65 (2003).
 19. L. A. Chick, L. R. Pederson, G. D. Maupin, J. L. Bates, L. E. Thomas, and G. J. Exarhos, "Glycine-Nitrate Combustion Synthesis of Oxide Ceramic Powders," *Mater. Lett.*, **10** 6-12 (1990).
 20. L. A. Chick, G. D. Maupin, and L. R. Pederson, "Glycine-nitrate Synthesis of a Ceramic-Metal Composite," *Nanostructured Mater.*, **4** 603-15 (1994).
 21. G. Zhu, X. Fang, C. Xia, and X. Liu, "Preparation and Electrical Properties of La_{0.4}Sr_{0.6}Ni_{0.2}Fe_{0.8}O₃ Using a Glycine Nitrate Process," *Ceramics International*, **31** 115-19 (2005).
 22. J. W. Moon, Y. H. Lim, Y. K. Oh, M. J. Lee, B. H. Choi, and H. J. Hwang, "Polarization Resistance of (Ba_{0.5}Sr_{0.5})_{0.99}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} Air Electrode Synthesized by Glycine-Nitrate Process(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** 800-07 (2005).
 23. Y. J. Yang, T. L. Wen, H. Tu, D. Q. Wang, and J. Yang, "Characteristics of Lanthanum Strontium Chromite Prepared by Glycine Nitrate Process," *Solid State Ionics*, **135** 475-79 (2000).
 24. H. Wang, C. Tablet, A. Feldhoff, and J. Caro, "Investigation of Phase Structure, Sintering, and Permeability of Perovskite-Type Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}F_{0.2}O_{3-δ} Membranes," *J. Membrane Sci.*, **262** 20-6 (2005).
 25. B. Wei, Z. Lu, X. Huang, J. Miao, X. Sha, X. Xin, and W. Su, "Crystal Structure, Thermal Expansion, and Electrical Conductivity of Perovskite Oxides Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}F_{0.2}O_{3-δ} (0.3 ≤ x ≤ 0.7)," *J. Eur. Ceram. Soc.*, in press.
 26. L. W. Tai, M. M. Nasrallah, H. U. Anderson, D. M. Sparling, and S. R. Sehlin, "Structure and Electrical Properties of La_xSr_{1-x}Co_{1-y}F_yO_{3-δ}," *Solid State Ionics*, **76** 259-71 (1995).
 27. G. C. Kostogloudis, P. Fertis, and C. Ftikos, "The Perovskite Oxide System Pr_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Mn_yO_{3-δ} : Crystal Structure and Thermal Expansion," *J. Eur. Ceram. Soc.*, **18** 2209-15 (1998).
 28. H. J. Hwang, J. W. Moon, Y. Lim, S. Lee, and E. A. Lee, "Electrochemical Performance of LSCF Cathode with GDC Interlayer on ScSZ Electrolyte(in Korean)," *J. Kor. Ceram. Soc.*, **42** 787-92 (2005).